

Válasz Gubicza Jenőnek

“ Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával ”
címmű doktori értekezésem bírálatára

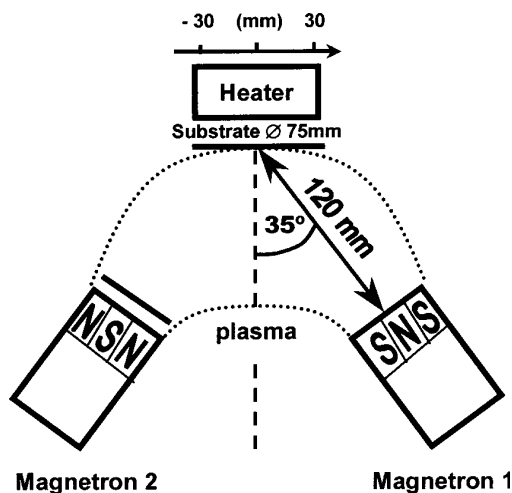
Köszönöm Gubicza Jenőnek, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit. A bírálatban feltett kérdéseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

1. Az ábrák 90%-ánál nincs hivatkozás, így nehezen dönthető el, hogy saját vagy irodalmi eredményről van szó.

A bevezetésben valamint az 1. és 2. fejezetekben lévő szemléltető jellegű ábrák értelemszerűen nem az én eredményeim. Ahol tudományos publikációból származnak, ott az ábrafeliratban hivatkozással jeleztem (1,11,12 ábrák).

Az „Eredmények” rész ábrái túlnyomóan saját eredmények. Szemléltetésként/összehasonlításként használt ábrák itt is előfordulnak (19,26,29,33,41,42,43 ábrák). Ahol ez szükséges volt, a szerzői jogokat tiszteletben tartva az ábrafeliratban hivatkozással jeleztem (19,26,29,33,42,43 ábrák). A saját ábrák többsége a tézis közleményekből származik (esetenként módosított kivitelben), vagy konferencia előadásban szerepelt az itt bemutatott formában (pl. 20-23,37 ábrák). Az 50-52 ábrák szintén saját eredményt mutatnak be (Zs. Czigány P doped random C₂₀ fullerite - model structure for fullerene-like CP_x Phys. Stat. Sol. B. 250 (2013) 334-337), mely közlemény azért nem került be a tézis publikációk közé, mert kevéssel a dolgozat benyújtása után fogadták el.

2. A 8. oldalon a magnetron porlasztás módszere jobban érthető lett volna, ha a 3. ábrán látható kép helyett vagy mellett egy sematikus ábrát közölt volna a berendezés felépítéséről, amelyen a céltárgy, a hordozó és a magnetronok elhelyezkedését, valamint a gázionok és a porlasztott atomok trajektóriáit is feltűntette volna.



A magnetronok és a hordozó sematikus elrendezése [T5].
Kiegészítés a dolgozat 3. ábrájához.

A mellékelt ábrán a dolgozatban ismertetett rétegek előállítására használt két magnetronos rendszer sematikus ábrája látható. A DC magnetronos porlasztásnál jellemző trajektóriája inkább az elektronoknak van, mint az ionoknak, ugyanis ez elektronokat kis tömeg/töltés arányuk miatt a források mágneses tere zárt pályára tudja kényszeríteni. Ezek alakját jól mutatja a dolgozat 3. ábráján a gázatomokkal történő ütközés miatt létrejött világító plazma. Az ionok pályáját a nagy tömeg/töltés arányuk miatt alig befolyásolja a mágneses tér. A target előtti térrészből az ionokat az anód és a katód (target) közötti tér a target felé gyorsítja, ahonnan atomokat

űthetnek ki. A porlasztott atomok szabad úthossza az alkalmazott gáznymásoknál általában kisebb, mint a hordozó-target távolság, ezért a porlasztott atomok a gáznymástól függően átlagosan 1-3 ütközéssel jutnak el a hordozóig. Hasonló igaz a target közeléből a hordozó irányába induló gázionokra is. Viszont a csatolt mágneses terű elrendezésben a plazma kiterjed a hordozó elé is, ami lehetővé teszi, hogy a hordozó közelében keletkező ionok akár ütközés nélkül is elérjék a hordozót.

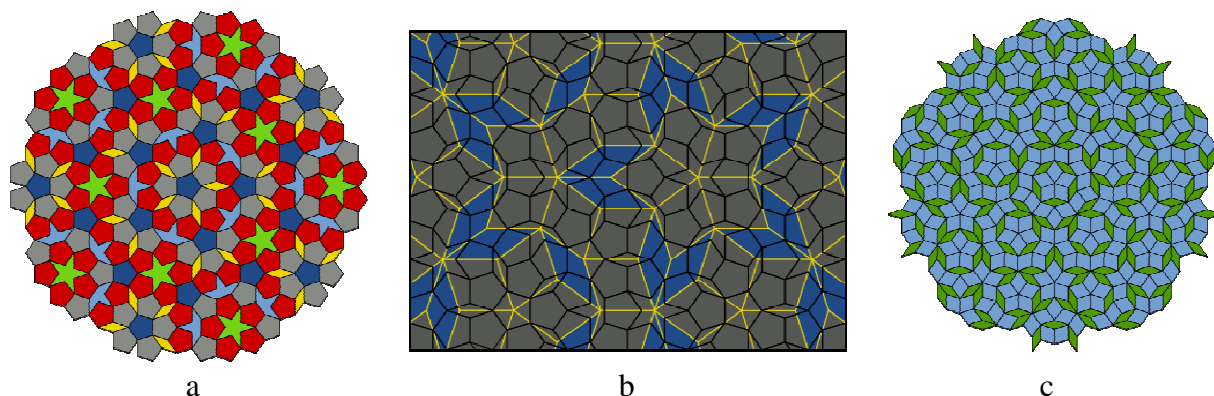
3. A 40. oldalon nem a Goldberg poliéderekben lévő héjak átmérőjét, hanem sugarát jelölte nr_0 -al, szemben a szövegben leírttal.

Valóban a héjak sugarát jelöltem nr_0 -al a 40. oldalon.

4. A 64. oldalon a jelölt azt írja: „Mivel az ötfogású szimmetria nem kompatibilis a hosszú távú rendeződéssel (térkitöltéssel), a politetraéderes modellek a kristályostól eltérő amorf szerkezetet eredményeznek.” Ezt a megállapítást érdemes finomítani úgy, hogy „amorf vagy kvázikristályos szerkezetet eredményeznek”.

A kvázikristályok közelebbi rokonságban állnak a kristályokkal, mint az amorf szerkezetekkel. Ezt mutatja az is, hogy a diffrakciójuk a kristályok Bragg reflexióihoz hasonló pontokból áll. A kvázikristályokban hiányzik a hosszú távú periodicitás (transzlációs szimmetria), viszont létezik hosszútávú orientációs rendeződés. Kristályos anyagokra mindkét fajta hosszú távú rendezettség jellemző, amorfokra egyik se. Amorf anyagokban csak rövidtávú (pl. elsőszomszédok), esetenként középtávú (~nm) rendeződés jellemző.

Az építőelemek ötfogású szimmetriájából nem következik ötfogású szimmetriájú hosszútávú rendeződés. Az építőelemek ötfogású szimmetriája nem kompatibilis a térkitöltéssel, mint ahogy 2 dimenzióban se lehet lefedni a síkot **kizárólag** ötszögekkel. Többféle síkidomot használva azonban létrehozhatók nem periodikus, de rendezett lefedések (Penrose csempézés). Erre láthatunk példákat a mellékelt ábrán, ahol az ötszögeket különféle (nem ötfogású szimmetriájú) csillag és rombusz alakzatok egészítik ki (a és b ábrák) nem periodikus, de ötfogású szimmetriájú rendezett 2D szerkezetet hozva létre. Legérdekesebb csempézést mutatja c ábra, ahol egyáltalán nincs ötszögű csempe, csak kétféle rombusz, az eredmény mégis nem periodikus, de ötfogású szimmetriát mutató rendezett 2D szerkezet (ami szintén a kvázikristály 2D megfelelője).



Ennek tükrében a dolgozatban szereplő eredeti megfogalmazás (a kvázikristályok létezéséről se megfelelkezve) pontosítható, pl. a következő formában:

„Mivel a politetraéderes építőelemek ötfogású szimmetriája miatt a térkitöltés nem lehet tökéletes, kizárólag ilyen elemek alkalmazásával se hosszú távú transzlációs, se orientációs rendeződés nem jöhet létre. Ezért a politetraéderes modellek a kristályostól és kvázikristályostól egyaránt eltérő amorf szerkezetet eredményeznek, melyben csak rövidtávú rendeződés figyelhető meg.”

5. A 65. oldalon szerepel az \mathbf{R}_h vektor, ami nincs definiálva.

A kérdéses képletben a klaszterben a h indexű atom \mathbf{r}_h koordinátáját az általunk választott Descartes koordináta rendszerben felírtam a klaszter tetszőleges pontjának e koordináta rendszerbeli \mathbf{r} koordinátája és az atom e tetszőleges ponthoz képest mért relatív \mathbf{R}_h koordinátájának összegeként.

6. Miért és milyen mechanizmussal csökken a N tartalom CN_x -ben az ionbombázás (Ar^+) hatására (lásd 39. oldal és 1. tézispon)?

A plazma tömegspektruma alapján, a porlasztógáz ionjain (gyakoriság szerint: N_2^+ , Ar^+ , N^+ , Ar^{2+}) kívül legfőként C_xN_y ($x, y \leq 2$) klaszterekből áll. Közülük legnagyobb számban $C_2N_2^+$ és a CN^+ ionok fordulnak elő, csak ezután következnek a C^+ , valamint a C_2^+ és a C_2N^+ klaszterek.

A növekedő réteg felületére érkező ezek a C_xN_y klaszterek bonyolult kémiai folyamatok révén épülnek be vagy deszorbeálódnak (ld. még a dolgozatban 33. ábra). Ezt a jelenséget elterjedten kémiai porlasztásnak (chemical sputtering) nevezik. A kémiai porlasztás jellemzője, hogy a növekvő felületen létrejöhetnek olyan, néhány atomból álló, N tartalmú stabil komplexek (pl. C_2N_2 , N_2 molekula), melyek távoznak a felületről. A N tartalmú stabil komplexek deszorpcióját fokozhatja az ionbombázás kétféle hatása révén is. Egyrészt megnöveli a C_xN_y klaszterek mozgékonyágát, megnövelve ezzel a találkozásuk valószínűségét. Másrészt a többlet energia segíti az N tartalmú stabil komplexek távozását a felületről.

7. Mi az oka, hogy a hordozó hőmérsékletének csökkenése amorfizációhoz vezet CN_x rétegekben?

A C, Si, Ge rétegek alacsony hőmérsékleten amorf szerkezetben nőnek, aminek magyarázata kötések szerkezetében és a magképződési folyamatokban keresendő. E anyagok esetén a magképződés amorf fázisban indul, mivel a képződő magok számára néhány nm-es méret alatt energetikailag kedvezőbb az amorf állapot a kristályosnál. Alacsony növesztési hőmérséklet mellett a növekedés folyamán megmarad az amorf állapot, míg magas hőmérsékleten lehetővé válik a magok kristályossá alakulása a kritikus méret fölött. Ez a jelenség magyarázhatja az alacsony hordozó hőmérsékleten kialakuló amorf szerkezetet a CN_x rétegekben, ahol alacsony ($x \leq 0.2$) N beépülés mellett kristályos fázis nem ismeteres. A magas hőmérsékleten (450°C közelében) kialakuló fullerénszerű szerkezet, ugyan nem tekinthető kristályos fázisnak, mégis nagyobb rendezettséget mutat, mint az alacsony hőmérsékleten keletkező amorf rétegek.

8. Mi a szerkezeti oka a keménységben és a rugalmas relaxációs tulajdonságokban tapasztalt különbségeknek CP0.1, CP0.025 és FL-CN0.16 esetén (lásd 40. ábra)?

A CP_{0.025} amorf szerkezetű, alacsony foszfortartalma valószínűleg kevés hatással van a réteg szerkezetére. Terhelés-deformáció ábrán a növekvő és csökkenő terhelés mellett felvett görbék alakja közt jelentős a különbség, ami arra utal, hogy jelentős a maradandó deformáció.

A FL-CN_{0.16} és CP_{0.1} fullerénszerű szerkezetű, amit előbbi esetben a HRTEM-mel mutattam ki, utóbbi esetben az elektrondiffrakció magyarázatára készített modell alapján következtethetünk rá. E szerkezeteknél a rugalmatlan deformáció jelentősen kisebb, ami azzal magyarázható, hogy a fullerénszerű domének képesek rugalmas deformációval reagálni.

A $CP_{0.1}$ eltérő mechanikai viselkedése magyarázható a fullerénszerű domének sűrűbb összekapcsoltságával. A nagyobb keménység mellett szól a szerkezet tömörebb felépítése is. A 3.5.4b fejezetben ismertetett modell alapján a $CP_{0.1}$ sűrűségére a következő becslést adhatjuk. Ha a modellben alkalmazott $\sim 5.5 \text{ \AA}$ molekulatávolsággal számolva a C_{20} molekulákból fcc fullerit kristályt készítenénk, annak sűrűsége $\sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ lenne. A modell szerkezet véletlenszerű volta miatt annak sűrűsége kisebbre becsülhető: közel 3 g/cm^3 . Összehasonlításképpen a gyémánt sűrűsége 3.5 g/cm^3 . A FL-CN_{0.16} rétegek ERDA-val mért sűrűsége ennél jóval kisebb $\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ [T5], ami a grafitéhez esik közel.

9. A 72. oldalon szerepel, hogy a grafit $d=3,34 \text{ \AA}$ és 2 \AA körüli csúcsai eltolódnak a nagyobb értékek felé a klaszterméret csökkenésével. Ez fordított tendencia a fullerénél tapasztalhoz képest. Mi ennek az oka?

A fullerének és a grafit csúcsejtolódásai közt nincs ellentétes tendencia. A klaszterméret (49. ábra, vízszintes koordináta) csökkenésével a fullerén klaszterek csúcspozíciói egyáltalán nem, vagy csak minimálisan tolódnak el nagyobb értékek felé, szemben a grafit $d=3,34 \text{ \AA}$ és 2 \AA körüli csúcsaival, melyek jól érzékelhetően nagyobb értékek felé tolódnak el. A csúcsok a fullerén klaszter görbületével tolódnak kisebb értékek felé.

Még egyszer köszönöm Gubicza Jenőnek, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit.

Budapest, 2013.09.12

Czigány Zsolt